

红毛丹果壳的化学成分研究

梁文娟^{1,2,3}, 马青云¹, 蒋合众², 周俊², 庞杰³, 赵友兴^{1,2*}

1. 中国热带农业科学院热带生物技术研究所, 海南 海口 571101

2. 中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部资源持续利用国家重点实验室, 云南 昆明 650204

3. 福建农林大学食品学院, 福建 福州 350002

摘要: 目的 研究红毛丹 *Nephelium lappaceum* 果壳的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱与 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱进行分离纯化, 并运用波谱方法对分离的化合物进行结构鉴定。结果 从红毛丹果壳醋酸乙酯提取物中分离鉴定了 14 个化合物, 经波谱解析鉴定为邻苯二酚 (1)、4-甲氧基甲苯 (2)、没食子酸乙酯 (3)、3-(3, 4-二甲氧基苯基)-2-丙烯醛 (4)、异菝葜亭 (5)、麦角甾醇 (6)、滨藜叶分药花苷 (7)、常春藤皂苷元 (8)、二氢山柰酚 (9)、山柰酚 (10)、kaempferol-3-β-D-(6-O-trans-p-coumaroyl)-glucopyranoside (11)、山柰酚-3-α-L-吡喃鼠李糖苷 (12)、山柰酚-3-O-(6-O-咖啡酰基)-β-D-吡喃葡萄糖苷 (13)、β-谷甾醇 (14)。结论 所有化合物均为首次从红毛丹果壳中分离得到。

关键词: 红毛丹; 无患子科; 山柰酚; 山柰酚-3-α-L-吡喃鼠李糖苷; 异菝葜亭

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2011)07-1271-05

Chemical constituents from hulls of *Nephelium lappaceum*

LIANG Wen-juan^{1,2,3}, MA Qing-yun¹, JIANG He-zhong², ZHOU Jun², PANG Jie³, ZHAO You-xing^{1,2}

1. Institute of Tropical Bioscience and Biotechnology, Chinese Academy of Tropical Agriculture Sciences, Haikou 571101, China

2. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China

3. College of Food Science, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the hulls of *Nephelium lappaceum*. **Methods** The constituents were separated by column chromatography and their structures were elucidated by spectral data analyses. **Results** Fourteen compounds were isolated from the EtOAc extract of the hulls of *N. lappaceum* and were identified as pyrocatechol (1), 1-methoxy-4-methylbenzene (2), ethyl gallate (3), 3-(3, 4-dimethoxyphenyl)-2-propenal (4), isocopoletin (5), ergosterol (6), atroside (7), hederagenin (8), dihydrokaempferol (9), kaempferol (10), kaempferol-3-β-D-(6-O-trans-p-coumaroyl)-glucopyranoside (11), kaempferol-3-α-L-ramnopyranoside (12), kaempferol 3-O-(6-O-caffeoyl)-β-D-glucopyranoside (13), and β-sitosterol (14). **Conclusion** All the compounds are obtained from the hulls of fruits of this plant for the first time.

Key words: *Nephelium lappaceum* L.; Sapindaceae; kaempferol; kaempferol-3-α-L-ramnopyranoside; isocopoletin

红毛丹 *Nephelium lappaceum* L. 为无患子科韶子属热带水果^[1]。原产于南亚, 果实气味清新, 外形独特, 可鲜食, 罐藏和加工^[2]。红毛丹种子味苦、可做麻醉剂; 根可用于治疗发热; 叶可制成药膏, 树皮可做收敛剂; 果实也常作为收敛剂治疗严重的痢疾, 或作解热剂和驱风剂^[3]。在马来西亚, 红毛丹的干果壳可入药^[4]。红毛丹果壳含抗氧化和抗菌活性成分, 但常被废弃^[4]。目前, 关于红毛丹果壳

中化学成分研究的报道较少, 主要为酚类化合物且报道的数量有限^[5-6]。为深入研究红毛丹果壳的化学成分, 本实验采用各种色谱分离方法分离鉴定出 14 个化合物, 分别鉴定为邻苯二酚 (pyrocatechol, 1)、4-甲氧基甲苯 (1-methoxy-4-methylbenzene, 2)、没食子酸乙酯 (ethyl gallate, 3)、3-(3, 4-二甲氧基)-2-丙烯醛 [3-(3, 4-dimethoxyphenyl)-2-propenal, 4]、异菝葜亭 (isocopoletin, 5)、麦角甾醇 (ergosterol, 6)、

收稿日期: 2010-10-12

基金项目: 云南省科技计划面上项目 (2008CD159)

作者简介: 梁文娟 (1985—), 女, 云南昆明人, 硕士研究生, 从事天然产物化学研究。E-mail: liangwenjuan2007@163.com.cn

*通讯作者 赵友兴 Tel: (0871)5223264 E-mail: zhaoyx1011@163.com

滨藜叶分药花苷 (atroside, **7**)、常春藤皂苷元 (hedragenin, **8**)、二氢山柰酚 (dihydrokaempferol, **9**)、山柰酚 (kaempferol, **10**)、kaempferol-3- β -D-(6-O-trans-p-coumaroyl)-glucopyranoside (**11**)、山柰酚-3- α -L-吡喃鼠李糖苷 (kaempferol-3- α -L-rhamnopyranoside, **12**)、山柰酚-3-O-(6-O-咖啡酰基)- β -D-吡喃葡萄糖苷 (**13**)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, **14**)。所有化合物均首次从红毛丹果壳中分离得到。

1 仪器与材料

质谱用 VG Autospec—3000 型质谱仪测定; 核磁共振用 Bruker AM—400 和 DRX—500 核磁共振光谱仪测定, 以 TMS 为内标; 柱色谱硅胶 (200~300 目) 和薄层色谱硅胶 GF₂₅₄ 均为青岛美高集团有限公司产品; Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品。红毛丹购自昆明茨坝农贸市场, 由中国科学院昆明植物研究所李嵘博士鉴定为无患子科韶子属植物红毛丹 *Nephelium lappaceum* L., 标本 (LWJ 2008-12-01) 存放于中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部资源持续利用国家重点实验室。

2 提取与分离

红毛丹干燥果壳 10 kg, 粉碎后用 95% 乙醇回流提取 3 次, 每次 4 h, 滤液浓缩成浸膏, 加水混悬, 分别用醋酸乙酯、正丁醇萃取, 萃取液浓缩至浸膏, 得醋酸乙酯部分 440 g、正丁醇部分 800 g。取醋酸乙酯部分 400 g, 经硅胶柱色谱石油醚-丙酮 (10:1~1:1) 梯度洗脱, 划分为 Fr₁ (16 g)、Fr₂ (20 g)、Fr₃ (20 g)、Fr₄ (103 g) 4 段。Fr₂ 经硅胶柱色谱石油醚-丙酮 (15:1~5:1) 梯度洗脱得 5 个流份 Fr_{2.1}~Fr_{2.5}。Fr_{2.5} 经硅胶柱色谱石油醚-丙酮 (8:1~3:1) 梯度洗脱和 Sephadex LH-20 氯仿-甲醇 (1:1) 分离得化合物 **8** (6 mg)、**3** (5 mg) 和 **14** (100 mg)。Fr₃ 经硅胶柱色谱氯仿-甲醇 (7:1) 洗脱得 Fr_{3.1}~Fr_{3.5} 5 个流份。Fr_{3.3} 和 Fr_{3.4} 分别经硅胶柱色谱石油醚-丙酮 (2:1)、氯仿-甲醇 (20:1) 和 Sephadex LH-20 氯仿-甲醇 (1:1) 分离纯化得化合物 **1** (20 mg)、**9** (3 mg)、**10** (18 mg)、**5** (6 mg) 和 **2** (5 mg)。Fr₄ 经硅胶柱色谱氯仿-甲醇 (10:1) 洗脱得 Fr_{4.1}~Fr_{4.5} 5 个流份。Fr_{4.3} 经硅胶柱色谱氯仿-甲醇 (25:1) 和 Sephadex LH-20 (甲醇) 分离纯化得化合物 **4** (6 mg)。Fr_{4.1} 经硅胶柱色谱氯仿-甲醇 (10:1) 洗脱得 5 个流份 Fr_{4.1.1}~Fr_{4.1.5}。Fr_{4.1.4} 和 Fr_{4.1.5} 分别经硅胶柱色谱石油醚-丙酮 (1:1)、氯仿-甲醇 (20:1)、RP C₁₈ 柱色谱 (40%~90%

甲醇) 和 Sephadex LH-20 (甲醇) 得化合物 **11** (10 mg)、**12** (4 mg)、**13** (20 mg)、**7** (9 mg)。Fr_{4.5} 经硅胶柱色谱氯仿-甲醇 (7:1) 和 Sephadex LH-20 (甲醇) 洗脱得化合物 **6** (403 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 褐色无定形粉末, C₆H₆O₂, EI-MS *m/z*: 110 [M]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.74 (2H, m, H-4, 5), 6.64 (2H, m, H-3, 6); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 146.3 (C-1, 2), 120.9 (C-4, 5), 116.4 (C-3, 6)。与文献对照^[7], 鉴定该化合物为邻苯二酚。

化合物 **2**: 无色油状, C₈H₁₀O, EI-MS *m/z*: 122 [M]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.0 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2, 6), 6.65 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3, 5), 3.31 (3H, s, 4-OCH₃), 1.57 (3H, s, 1-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 155.9 (C-4), 143.4 (C-1), 128.7 (C-2, 6), 115.5 (C-3, 5), 49.8 (4-OCH₃), 31.6 (1-CH₃)。与文献对照^[8], 鉴定该化合物为 4-甲氧基甲苯。

化合物 **3**: 褐色无定形粉末, C₉H₁₀O₅, ESI-MS *m/z*: 199 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.15 (2H, s, H-2, 6), 4.32 (2H, q, *J* = 7.0 Hz, -OCH₂), 1.26 (3H, t, *J* = 7.0 Hz, 1-OCH₂CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 167.5 (C-1'), 146.0 (C-3, 5), 139.0 (C-4), 121.9 (C-1), 110.0 (C-2, 6), 61.4 (C-2'), 14.7 (C-3')。与文献对照^[9], 鉴定该化合物为没食子酸乙酯。

化合物 **4**: 黄色无定形粉末, C₁₁H₁₂O₃, ESI-MS *m/z*: 193 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 9.60 (1H, d, *J* = 7.9 Hz, 3'-CHO), 7.62 (1H, d, *J* = 15.7 Hz, H-1'), 7.19 (1H, dd, *J* = 8.2, 1.8 Hz, H-6), 7.03 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-2), 6.87 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-5), 6.68 (1H, dd, *J* = 15.7, 7.9 Hz, H-2'), 3.93 (3H, s, 3-CH₃O), 3.86 (3H, s, 4-CH₃O); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 196.2 (C-3'), 156.2 (C-1'), 151.0 (C-4), 150.0 (C-3), 126.7 (C-1), 125.1 (C-6), 121.5 (C-2'), 112.1 (C-2), 110.7 (C-5), 56.5 (3-CH₃O), 56.4 (4-CH₃O)。与文献对照^[10], 鉴定该化合物为 3-(3, 4-二甲氧基苯基)-2-丙烯醛。

化合物 **5**: 浅黄色针晶 (甲醇), C₁₀H₈O₄, ESI-MS *m/z*: 193 [M]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.84 (1H, d, *J* = 9.4 Hz, H-4), 7.10 (1H, s, H-5), 6.76 (1H, s, H-8), 6.19 (1H, d, *J* = 9.4 Hz, H-3), 3.90 (3H, s, 7-CH₃O); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 164.0 (C-2), 152.9 (C-7), 151.4 (C-9), 147.1 (C-4), 146.1 (C-6), 112.7 (C-3), 112.6 (C-10), 110.0 (C-5), 104.0

(C-8), 56.8 (7-CH₃O)。与文献对照^[11-12], 鉴定该化合物为异菝葜亭。

化合物 6: 白色无定形粉末, C₂₈H₄₄O, EI-MS *m/z*: 396 [M]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 6.50 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-6), 6.24 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-7), 5.23 (1H, dd, *J* = 15.7, 7.5 Hz, H-22), 5.15 (1H, dd, *J* = 15.7, 7.8 Hz, H-23), 3.96 (1H, m, H-3), 1.01 (3H, d, *J* = 6.6 Hz, H-21), 0.90 (3H, s, H-19), 0.88 (3H, d, *J* = 6.5 Hz, H-27), 0.83 (3H, d, *J* = 6.5 Hz, H-26), 0.82 (3H, d, *J* = 8.5 Hz, H-28), 0.80 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 141.1 (C-8), 140.9 (C-5), 136.2 (C-23), 131.2 (C-22), 119.7 (C-6), 116.9 (C-7), 69.8 (C-3), 56.0 (C-17), 54.8 (C-14), 46.7 (C-9), 43.3 (C-13), 42.8 (C-24), 41.3 (C-4), 40.9 (C-20), 40.4 (C-12), 38.8 (C-1), 37.4 (C-10), 33.4 (C-25), 31.4 (C-2), 28.4 (C-16), 23.2 (C-15), 22.2 (C-11), 21.1 (C-27), 19.9 (C-26), 19.5 (C-21), 18.1 (C-28), 17.5 (C-19), 12.8 (C-18)。以上数据与文献报道一致^[13], 鉴定该化合物为麦角甾醇。

化合物 7: 白色无定形粉末, C₄₅H₇₈O₇, ESI-MS *m/z*: 729 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 5.36 (1H, s, H-6), 4.39 (1H, dd, *J* = 11.1, 4.5 Hz, H-6'a), 4.37 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-1'), 4.28 (1H, br d, *J* = 11.1 Hz, H-6'b), 3.64~3.34 (4H, m, H-2'~5'), 3.45 (1H, m, H-3), 1.25 (16 H, br s, CH₂×8), 0.99 (3H, s, H-19), 0.91 (3H, d, *J* = 6.5 Hz, H-21), 0.87 (3H, s, H-10'), 0.82 (3H, t, *J* = 6.7 Hz, H-29), 0.81 (3H, d, *J* = 6.6 Hz, H-26), 0.80 (3H, d, *J* = 6.6 Hz, H-27), 0.67 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 176.0 (C-1''), 141.7 (C-5), 123.6 (C-6), 102.6 (C-1'), 81.0 (C-3), 75.3 (C-3'), 74.9 (C-5'), 71.5 (C-2'), 70.3 (C-4'), 64.5 (C-6'), 58.2 (C-14), 57.5 (C-17), 51.6 (C-9), 47.2 (C-24), 43.7 (C-13), 41.5 (C-12), 40.5 (C-4), 38.7 (C-1), 37.8 (C-10), 37.5 (C-20), 35.7 (C-2''), 34.0 (C-22), 33.9 (C-8), 33.8 (C-7), 33.8 (C-8''), 31.2 (C-2), 31.1-30.5 (C-4'', 5'', 6'', 7''), 30.5 (C-25), 28.4 (C-16), 26.4 (C-23), 25.4 (C-3''), 24.5 (C-15), 24.1 (C-28), 23.0 (C-9''), 22.3 (C-11), 21.2 (C-26), 20.8 (C-19), 20.4 (C-27), 20.2 (C-21), 15.3 (C-10''), 13.4 (C-29), 13.3 (C-18)。以上数据与文献报道一致^[14], 鉴定该化合物为滨藜叶分药花昔。

化合物 8: 白色无定形粉末, C₃₀H₄₈O₄, ESI-MS

m/z: 473 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 5.24 (1H, t, *J* = 3.5 Hz, H-12), 3.62 (1H, dd, *J* = 11.2, 4.7 Hz, H-3), 3.53 (1H, d, *J* = 10.9 Hz, H-24a), 3.29 (1H, d, *J* = 10.9 Hz, H-24b), 1.17 (3H, s, H-27), 0.97 (3H, s, H-24), 0.97 (3H, s, H-26), 0.90 (3H, s, H-30), 0.813 (3H, s, H-25), 0.694 (3H, s, H-29); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 182.4 (C-28), 145.7 (C-13), 124.0 (C-12), 74.3 (C-3), 67.7 (C-24), 50.1 (C-5), 48.8 (C-9), 48.2 (C-17), 47.7 (C-19), 45.3 (C-4), 44.3 (C-14), 41.1 (C-18), 40.5 (C-8), 38.3 (C-10), 35.3 (C-21), 34.3 (C-1), 34.0 (C-7), 33.9 (C-22), 33.9 (C-29), 32.1 (C-20), 29.3 (C-15), 27.9 (C-2), 26.9 (C-27), 24.9 (C-11), 24.5 (C-30), 24.4 (C-16), 20.3 (C-23), 18.2 (C-6), 16.7 (C-26), 13.2 (C-25)。与文献对照^[15], 鉴定该化合物为常春藤皂昔元。

化合物 9: 黄色针晶 (甲醇), C₁₅H₁₂O₆, EI-MS *m/z*: 288 [M]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 7.34 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.82 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-3', 5'), 5.92 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-8), 5.87 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-6), 4.97 (1H, d, *J* = 11.6 Hz, H-2), 4.53 (1H, d, *J* = 11.6 Hz, H-3); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 198.5 (C-4), 168.7 (C-5), 165.3 (C-7), 164.5 (C-9), 159.2 (C-4'), 130.4 (C-2', 6'), 129.3 (C-4'), 116.2 (C-3', 5'), 101.9 (C-10), 97.3 (C-6), 96.3 (C-8), 84.9 (C-2), 73.7 (C-3)。与文献对照^[16-17], 鉴定该化合物为二氢山柰酚。

化合物 10: 黄色无定形粉末, C₁₅H₁₀O₆, ESI-MS *m/z*: 286 [M]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 8.08 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.38 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-8), 6.17 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-6); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 177.4 (C-4), 165.6 (C-7), 162.5 (C-5), 160.5 (C-4'), 158.2 (C-9), 148.0 (C-2), 137.2 (C-3), 130.7 (C-2', 6'), 123.7 (C-1'), 116.3 (C-3', 5'), 104.5 (C-10), 99.2 (C-6), 94.4 (C-8)。与文献对照^[18], 鉴定该化合物为山柰酚。

化合物 11: 黄色无定形粉末, C₃₀H₂₆O₁₃, ESI-MS *m/z*: 593 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 7.98 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2', 6'), 7.40 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-7'''), 7.32 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2''', 6'''), 6.83 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.80 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-3''', 5'''), 6.31 (1H, br s, H-8), 6.13 (1H, br s, H-6), 6.08 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-8'''),

5.25 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1''), 4.18 (1H, dd, $J = 11.7, 6.7$ Hz, H-6''a), 4.29 (1H, dd, $J = 11.7, 2.3$ Hz, H-6''b), 3.46~3.32 (4H, m, H-2''~5''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 179.4 (C-4), 168.8 (C-9'''), 166.1 (C-7), 162.9 (C-5), 161.5 (C-4'''), 161.2 (C-4'), 159.3 (C-2), 158.4 (C-9), 146.5 (C-7'''), 135.1 (C-3), 132.2 (C-2', 6'), 131.2 (C-2''', 6'''), 127.1 (C-1'''), 122.7 (C-1'), 116.8 (C-3''', 5'''), 116.1 (C-3', 5'), 115.7 (C-8'''), 105.0 (C-10), 103.9 (C-1''), 100.0 (C-6), 94.8 (C-8), 77.9 (C-2''), 75.8 (C-5''), 75.7 (C-3''), 71.7 (C-4''), 64.3 (C-6''). 与文献对照^[19], 鉴定该化合物为 kaempferol-3- β -D-(6-O-trans-p-coumaroyl)-glucopyranoside。

化合物 **12**: 黄色无定形粉末, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$, ESI-MS m/z : 431 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.76 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3', 5'), 6.37 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.37 (1H, d, $J = 1.3$ Hz, H-1''), 4.21 (1H, m, H-2''), 3.70 (1H, m, H-3''), 3.33 (1H, m, H-4''), 3.31 (1H, m, H-5''), 0.91 (3H, d, $J = 5.4$ Hz, C-6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 179.6 (C-4), 165.9 (C-7), 163.2 (C-5), 161.6 (C-4'), 159.3 (C-2), 158.6 (C-9), 136.2 (C-3), 131.9 (C-2', 6'), 122.6 (C-1'), 116.5 (C-3', 5'), 105.9 (C-10), 103.5 (C-1''), 99.8 (C-6), 94.8 (C-8), 73.2 (C-4''), 72.1 (C-3''), 72.0 (C-2''), 71.9 (C-5''), 17.6 (C-6'')。与文献对照^[20], 鉴定该化合物为山柰酚-3- α -L-吡喃鼠李糖苷。

化合物 **13**: 黄色无定形粉末, $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_{14}$, ESI-MS m/z : 609 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.58 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2', 6'), 7.38 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7'''), 6.99 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-2'''), 6.81 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3', 5'), 6.79 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'''), 6.76 (1H, dd, $J = 8.4, 1.5$ Hz, H-6'''), 6.28 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.11 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.07 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8'''), 5.25 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 4.28 (1H, m, H-6''a), 4.18 (1H, m, H-6''b), 3.51 (1H, m, H-2''), 3.49 (1H, m, H-3''), 3.45 (1H, m, H-5''), 3.35 (1H, m, H-4''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 179.4 (C-4), 168.8 (C-9'''), 166.0 (C-7), 162.9 (C-5), 161.5 (C-4'), 159.1 (C-2), 158.4 (C-9), 149.8 (C-4'''), 146.5 (C-3'''), 145.9 (C-7'''), 135.2 (C-3), 131.2 (C-2', 6'), 127.1 (C-1'''),

123.3 (C-6'''), 123.1 (C-1'), 117.3 (C-5'''), 116.8 (C-3', 5'), 115.9 (C-2'''), 114.7 (C-8'''), 105.5 (C-10), 103.8 (C-1''), 100.0 (C-6), 94.8 (C-8), 78.0 (C-3''), 75.8 (C-2''), 75.7 (C-5''), 71.7 (C-4''), 64.3 (C-6'')。与文献对照^[21], 鉴定该化合物为山柰酚-3-O-(6-O-咖啡酰基)- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **14**: 白色针晶 (甲醇), 喷 10% 硫酸-乙醇显色剂加热为紫红色。Liebermann-Burchard 反应呈阳性。在石油醚-醋酸乙酯、石油醚-丙酮、氯仿-丙酮 3 种不同展开条件下, 其 R_f 值和显色行为与 β -谷甾醇一致, 鉴定为 β -谷甾醇。

致谢: 化合物的波谱数据由中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部资源持续利用国家重点实验室仪器组测定。

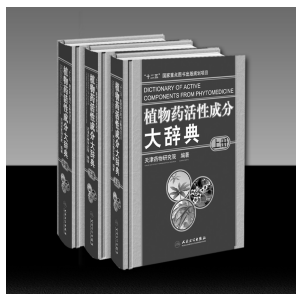
参考文献

- [1] Wall M M. Ascorbic acid and mineral composition of longan (*Dimocarpus longan*), lychee (*Litchi chinensis*) and rambutan (*Nephelium lappaceum*) cultivars grown in Hawaii [J]. *J Food Compos Anal*, 2006, 19(6/7): 655-663.
- [2] Ong P K C, Acree T E, Lavin E H. Characterization of volatiles in rambutan fruit (*Nephelium lappaceum* L.) [J]. *J Agric Food Chem*, 1998, 46(2): 611-615.
- [3] Ragasa C Y, de Luna R D, Cruz W C, et al. Monoterpene lactones from the seeds of *Nephelium lappaceum* [J]. *J Nat Prod*, 2005, 68(9): 1394-1396.
- [4] Palanisamy U, Ming C H, Masilamani T, et al. Rind of the rambutan, *Nephelium lappaceum*, a potential source of natural anti-oxidants [J]. *J Food Chem*, 2008, 109(1): 54-63.
- [5] Thitilertdecha N, Teerawutgulrag A, Kilburn J D, et al. Identification of major phenolic compounds from *Nephelium lappaceum* L. and their anti-oxidant activities [J]. *Molecules*, 2006, 15(3): 1453-1465.
- [6] Thitilertdecha N, Teerawutgulrag A, Rakariyatham N. Anti-oxidant and antibacterial activities of *Nephelium lappaceum* L. extracts [J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2008, 41(10): 2029-2035.
- [7] Hu M, Brasseur N, Yildiz Z S, et al. Hydroxyphthalocyanines as potential photodynamic agents for cancer therapy [J]. *J Med Chem*, 1998, 41(11): 1789-1802.
- [8] Carmen F, Daniela R, Felice S, et al. Volatile constituents of aerial parts of three endemic *Centaurea* species from turkey: *Centaurea amanicola* Hub. -Mor., *Centaurea consanguinea* DC. and *Centaurea ptosimopappa* Hayek

- and their antibacterial activities [J]. *Nat Prod Res*, 2008, 22(10): 833-839.
- [9] 张晓丹, 刘向前, 李丽丽, 等. 黄水枝化学成分研究 [J]. *中草药*, 2009, 40(12): 1886-1888.
- [10] Junko I, Chang F R, Wang H K, *et al.* Anti-AIDS agents 48 (1) Anti-HIV activity of moronic acid derivatives and the new melliferone-related triterpenoid isolated from *Brazilian propolis* [J]. *J Nat Prod*, 2001, 64(10): 1278-1281.
- [11] 陶曙红, 高广春, 漆淑华, 等. 瓶花木化学成分的研究 (II) [J]. *中药材*, 2009, 32(5): 712-714.
- [12] Li H B, Zhou C X, Pan Y X, *et al.* Evaluation of antiviral activity of compounds isolated from *Ranunculus sieboldii* and *Ranunculus sceleratus* [J]. *Planta Med*, 2005, 71(12): 1128-1133.
- [13] 张晓琦, 殷志琦, 叶文才, 等. 赤芝子实体化学成分的研究 [J]. *中草药*, 2005, 36(11): 1601-1603.
- [14] Alia M S, Saleem M, Erian A W. A new acylated steroid glucoside from *Perovskia atriplicifolia* [J]. *Fitoterapia*, 2001, 72(6): 712-714.
- [15] Morota T, Yang C X, Sasaki H, *et al.* Triterpenes from *Tripterigium wilfordii* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 39(5): 1153-1157.
- [16] Kang J, Li Z M, Wu T, *et al.* Anti-oxidant capacities of flavonoid compounds isolated from acai pulp (*Euterpe oleracea* Mart.) [J]. *Food Chem*, 2010, 122(3): 610-617.
- [17] Shen Z B, Thender O. Flavonoid glycosides from needles of *Pinus massoniana* [J]. *Phytochemistry*, 1985, 24(1): 155-158.
- [18] 李胜华, 向秋玲. 狭叶落地梅的化学成分研究 [J]. *中草药*, 2010, 41(6): 881-883.
- [19] Tsukamoto S, Tomise K, Aburatani M, *et al.* Isolation of cytochrome P450 inhibitors from strawberry fruit, *Fragaria ananassa* [J]. *J Nat Prod*, 2004, 67(11): 1839-1841.
- [20] Matthes H W D, Luu B, Ourisson G. Cytotoxic components of *Zingiber zerumbet*, *Curcuma zedoaria* and *C. dmestica* [J]. *Phytochemistry*, 1980, 19(12): 2643-2650.
- [21] Yoshida K, Hishida A, Iida O, *et al.* Flavonol caffeoyl-glycosides as α -glucosidase inhibitors from *Spiraea cantoniensis* flower [J]. *J Agric Food Chem*, 2008, 56(12): 4367-4371.

“十二五”国家重点图书出版规划项目

《植物药活性成分大辞典》(上、中、下册)



植物中的活性成分是植物药发挥疗效的物质基础, 植物活性成分研究是阐释植物药的生物活性、临床疗效和毒性的必要手段, 也是新药发现和创制的可行途径, 更是中药药效物质基础研究、质量控制以及配伍合理性及作用规律研究的前提和基础。近些年来, 随着国际上植物化学以及天然药物化学学科的迅速发展, 大量的植物活性成分被研究和报道, 形成大量、丰富的植物活性成分研究的信息源。但是, 这些资料作为原始文献散在于成千上万的中外学术期刊上, 不能满足读者对植物活性成分的系统了解、方便查阅和迅速掌握的需要。

天津药物研究院在国家科技部和原国家医药管理局新药管理办公室支持下, 在建立“植物活性成分数据库”的基础上, 组织科研人员经过几年的艰苦努力编纂了大型工具书《植物药活性成分大辞典》。本套书分上、中、下共三册, 共收载植物活性成分 8 719 个, 共约 700 万字。正文中每个活性成分包含英文正名、中文正名、异名(异名之间用分号隔开)、化学名、结构式、分子式和分子量、理化性状(晶型、熔点、溶解性、旋光、紫外、红外、质谱、氢谱和碳谱)、植物来源、生物活性等内容。并于下册正文后附有三种索引——植物药活性成分中文名、植物药活性成分英文名和植物拉丁名索引。全书涵盖大量国内外专业期刊的翔实数据, 内容丰富、信息量大, 具有反映和体现信息趋时、简便实用的特色; 作者在注重数据科学性、系统性的同时, 着眼于全球药物研发前沿需求与我国市场实际应用的结合, 为新药研究人员选题、立项、准确评价成果提供快速、简便、有效的检索途径, 为植物药的开发、利用提供疗效优异、结构独特的活性分子或先导化合物。

本套书的出版必将为我国“十二五”医药事业发展和天然药物产业发展提供翔实而可靠的科学数据和技术支撑, 为促进植物药资源的利用, 重大创新药物的研究以及促进特色产业的可持续发展提供趋时的数据资源和检索途径。

该书已批准列入“十二五”国家重点图书出版规划项目”, 将于 2011 年 8 月由人民卫生出版社出版发行, 大 16 开精装本, 预计每套定价 650 元。